Ueber die

Schwefelverbindungen des Molybdäns.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Gerhard Krüss
aus Hamburg.

Gieſsen.
Druck von Wilhelm Keller.
1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554606_0050

Vorliegende Untersuchungen wurden im Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

An dieser Stelle erfülle ich zugleich die angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern meinen herzlichsten Dank auszusprechen, Herrn Prof. Dr. A. Baeyer für das rege Interesse, welches er meinen zum gröfsten Theile in seinem Laboratorium ausgeführten Studien schenkte, sowie Herrn Privatdocent Dr. Cl. Zimmermann, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen gütigen Beistand in Rath und That.

Die von Berzelius*) in seinen umfangreichen Arbeiten „Ueber die Schwefelsalze“ beschriebenen *Arsenik-* und *Molybdänschwefelsalze* bilden die ersten Repräsentanten jener grofsen Anzahl von Verbindungen, welche unter dem Namen „*Sulfosalze*“ zusammengefafst werden. Berzelius verfolgte bei jenen Arbeiten jedoch, wie er selbst später hervorhebt**), vor Allem den Zweck, „das Vorhandensein einer grofsen Klasse von Salzen zu erweisen, welche, mit Schwefel als Amphid, den bekannten Sauerstoffsalzen vollständig analog sind“. Er beabsichtigte deshalb nur den allgemeinen Charakter dieser Salze zu bestimmen und unterwarf die ungefähr 120 von ihm dargestellten Sulfoverbindungen, wie er sagt (a. a. O.), nur einer äufserst flüchtigen Untersuchung.

---

*) Swenska Wetenskaps akademiens handlingar **1821**, 60 und **1825**, 232; Pogg. Ann. **82**, 429.

) Arsberättesse **1826, 193.

Es konnte deshalb eine Wiederholung seiner Versuche, sowie eine Erweiterung unserer Kenntnifs der Sulfoverbindungen nur erwünscht erscheinen, wie Solches zum Theil durch die eingehenden Arbeiten von O. B. Kühn*), R. Schneider**) und L. F. Nilson***) auch schon geschehen ist.

Im Besonderen ist jedoch die Kenntnifs der *Molybdänsulfoverbindungen* bis jetzt eine sehr unvollkommene geblieben, da obengenannte Forscher sich nicht mit dem Studium derselben beschäftigten, und andere Chemiker wie Debray, Bodenstab, Braun in kleineren Mittheilungen über die Molybdänschwefelverbindungen zum Theil sich widersprechende und unrichtige Angaben machten.

Berzelius beschrieb in der oben genannten Abhandlung aufser den Molybdänsulfosalzen auch noch eine neue Schwefelverbindung des Molybdäns, welche er, da sie mehr Schwefel als die bekannten Sulfide MoS_2 und MoS_3 enthielt, „*Ueberschwefelmolybdän*“ nannte; dem Resultat einer *einzigen* unvollkommenen Analyse zufolge glaubte er, dieser Verbindung die Formel MoS_4 beilegen zu dürfen.

Da man bisher keine andere Verbindung des Molybdäns kennen gelernt hat, in welcher das letztere sich achtwerthig verhält, so war die Frage, ob die höchste Werthigkeit dieses Elements durch die Zahl 6 oder durch 8 ausgedrückt wird, bisher noch eine offene. Da ihre Entscheidung vom theoretischen Standpunkt aus sehr wünschenswerth erschien, so nahm ich auf die gütige Veranlassung des Herrn Clemens Zimmermann hin eine eingehende Untersuchung der obigen von Berzelius dargestellten Schwefelverbindung des Molybdäns vor.

---

*) Ann. Chem. Pharm. **84**, 110.

) Journ. f. pr. Chem. I. Reihe : **108, 16; II. Reihe : **2**, 141; **3**, 103; **7**, 214; **8**, 29; **9**, 209; **11**, 89.

***) Ofv. af Vet. Ak. Forh. **1871**, 303; Journ. f. pr. Chem. II. Reihe : **12**, 331; **14**, 1, 145.

Zu gleicher Zeit unterzog ich auch die Angaben über die *Oxysulfo-*, sowie *Sulfomolybdate* einer neuen experimentellen Bearbeitung, wobei sich zeigte, dafs es noch eine ziemliche Anzahl von Molybdänsulfoverbindungen giebt, von deren Existenz man bisher keine Kenntnifs hatte.

Die vorliegende Abhandlung, welche die Resultate dieser Untersuchungen zusammenfafst, zerfällt in drei Theile :

Der erste Abschnitt enthält die Beschreibung von *Oxysulfomolybdaten;* es gelang amorphe, wie auch krystallisirte Salze verschiedener Oxysulfomolybdänsäuren darzustellen.

Im zweiten Abschnitt ist eine einfache Methode zur Darstellung verschiedener *Sulfomolybdate* angegeben; durch dieselbe ist es ermöglicht, diese Verbindungen vollständig rein und schön krystallisirt zu erhalten.

Der dritte Abschnitt endlich theilt die Resultate der Untersuchungen über das oben erwähnte „*Ueberschwefelmolybdän*“ von Berzelius, sowie über einige neue Sulfoverbindungen, in welchen das Molybdän ebenfalls achtwerthig auftritt, mit.

Quantitative Bestimmungsmethoden.

Bei den Analysen der im Folgenden zu beschreibenden Molybdänverbindungen bediente ich mich nachstehender gewichts- und mafsanalytischer Methoden.

Kalium und *Natrium* wurden als Sulfate gewogen. Die Sulfomolybdate wurden zu diesem Zweck direct durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, während die Lösungen der Oxysulfomolybdate zuerst in solche der Sulfomolybdate übergeführt werden mufsten, da durch verdünnte Schwefelsäure aus ihnen nur ein Theil des Molybdäns als MoS_3 gefällt wird, während der andere Theil als Molybdänylsulfat, $MoO_2 . SO_4$, in Lösung bleibt.

Das *Ammoniak* wurde nach Destillation mit Natronlauge titrimetrisch mittelst $^1/_2$, beziehungsweise bei kleinen Mengen von Ammoniak mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure und $^1/_2$, beziehungsweise $^1/_{10}$ normaler Kalilauge bestimmt.

Das *Molybdän* wurde auf folgende Weise ebenfalls mafsanalytisch ermittelt. Die Schwefelverbindungen des Molybdäns wurden durch Salzsäure und Kaliumchlorat in einem Kölbchen oxydirt und die Lösung nach vollständiger Ueberführung des Molybdäns in Molybdänsäure, des Schwefels in Schwefelsäure im Kolben selbst auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die Molybdänsäure wurde dann mittelst Zink in salzsaurer Lösung reducirt und das Molybdän durch Titration mit Permanganatlösung unter Einhaltung der vor Kurzem für dieses Verfahren von O. v. d. Pfordten*) angegebenen Bedingungen ermittelt. Durch die Anwendung dieser Methode war es möglich, in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit viele Molybdänbestimmungen mit genügender Schärfe auszuführen.

Der *Schwefel* wurde durch Bromwasser in alkalischer Lösung zu Schwefelsäure oxydirt und nach dem Ansäuern und Verjagen des freien Broms als schwefelsaures Baryum gefällt und gewogen.

Sollte neben dem Ammoniak auch das *Wasser* bestimmt werden, so bediente ich mich jener Methode, welche im gleichen Fall schon von L. F. Nilson**) und Cl. Zimmermann***) benutzt wurde.

Die zu analysirende Verbindung wird mit Bleichromat nach Art der Elementaranalyse gemischt und geglüht und das gebildete Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auf-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1925.

) Journ. f. prakt. Chemie **14, 4.

***) Ann. Chem. **204**, 204.

gefangen. Das entweichende Wasser besteht erstens aus demjenigen, welches als Solches in der Substanz enthalten ist, und zweitens aus dem, welches durch Oxydation des Ammoniaks gebildet wird. Da das Ammoniak gesondert durch Destillation bestimmt wird, so kann die ihm entsprechende Menge Wasser in Abzug gebracht werden; die Differenz ergiebt den Wassergehalt der Substanz.

Wenn Molybdänsäure, an und für sich erhitzt, sich auch in geringen Mengen verflüchtigt, so läuft man beim Erhitzen von Molybdaten *bei Gegenwart von Bleichromat* dennoch keine Gefahr, dafs mit dem Wasser auch Molybdänsäure in das Chlorcalciumrohr übergeht. Es beweisen dies folgende Analysen, welche mit reinem molybdänsauren Ammonium ausgeführt wurden.

	Angewandte Menge	Gefunden pC. Wasser	Mittel
1.	1,0659 g	23,26	23,21.
2.	1,9076 g	23,17	

100 Theile $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ sollen bei der Oxydation 23,30 Theile Wasser abgeben.

I. Oxysulfomolybdate.

Die im Folgenden zu beschreibenden Verbindungen bilden Zwischenstufen zwischen den molybdänsauren Salzen und den Sulfomolybdaten, weshalb sie unter dem Namen *„Oxysulfomolybdate“* zusammengefafst werden können.

Mit Ausnahme zweier von Debray und Bodenstab veröffentlichter Notizen, die nur Weniges und zum Theil Unrichtiges über ein Oxysulfomolybdat aussagen, war über Verbindungen, in welchen das Molybdän mit Schwefel und Sauerstoff zugleich verbunden ist, bisher Nichts bekannt. Jene Mittheilungen machten es jedoch wahrscheinlich, dafs Oxysulfomolybdate existenzfähig sind, und es gelang mir in der That, verschiedene solcher Molybdänverbindungen darzustellen.

A. Monosulfomolybdate.

Den Molybdaten der Zusammensetzung nach am nächsten von allen dargestellten Oxysulfomolybdaten steht das Natriumsalz einer Oxysulfomolybdänsäure H_2MoO_3S, welche ich als *Monosulfomolybdänsäure* bezeichnen möchte, denn sie ist eine Molybdänsäure, welche *ein* Atom Schwefel an Stelle eines Sauerstoffatoms enthält. Zugleich füge ich hinzu, dafs ich in analoger Weise die weiter unten zu beschreibenden Salze der Säure $H_2MoO_2S_2$ als *Disulfomolybdate* bezeichnen werde, indem ich bei der Wahl dieser Benennungen dem Vorgang von L. F. Nilson*) folge, welcher die von ihm dargestellten Salze : $K_2As_2S_2O_4 + 2\,H_2O$, $Na_2As_4S_6O_5 + 7\,H_2O$, *Kaliumdisulfarseniat* und *Natriumtrisulfarseniat* benannte.

Natriummonosulfomolybdat.

Das neutrale Salz der Monosulfomolybdänsäure ist auf folgende Weise rein erhalten worden. 5 g durch mehrfache Sublimation gereinigte Molybdänsäure wurden mit 1,227 g wasserfreiem Natriumcarbonat geschmolzen, bis alle Kohlensäure entwichen war und die Schmelze eine gleichmäfsige gelbe Farbe angenommen hatte. Das so entstandene Natriumtrimolybdat, $Na_2Mo_3O_{10}$, wurde nach dem Erkalten fein zerrieben, gebeutelt und unter Schütteln in gerade so viel frisch bereitetes Natriumsulfhydrat von 20 bis 30°, als zu seiner vollständigen Lösung erforderlich war, allmählich eingetragen. Diese Flüssigkeit, hierauf mit circa 250 cbcm absolutem Alkohol versetzt, schied am Boden des Gefäfses ein schweres rothgelbes Oel aus, während sich über dieses eine prächtig goldgelbe Lösung lagerte. Letztere vom Oel getrennt, schied nach wenigen Stunden nicht unbedeutende Mengen eines hellgelben, fein krystallinischen Niederschlags ab, welcher

*) Journ. f. prakt. Chemie [2] **14**, 13.

Natrium, Molybdän, Schwefel und Sauerstoff enthielt und sich bei eingehender Untersuchung unter dem Mikroskop als eine einheitliche Substanz erwies. Das Salz wurde mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, dann wieder mit Aether und Alkohol gewaschen und hierauf im Luftbad bei circa 100° getrocknet, wobei es sehr bald constantes Gewicht annahm.

Die Analysen von auf diese Weise erhaltener Substanz lieferten folgende Resultate :

	Berechnet für Na_2MoO_3S	In 100 Theilen gefunden		
		I.	II.	Mittel
Mo	43,24	42,85	43,47	43,16
S	14,42	14,74	14,28	14,51
Na	20,72	21,04	20,82	20,93
O (Differenz)	21,62	21,37	21,43	21,40
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dieses Salz besitzt also die Zusammensetzung Na_2MoO_3S und ist als *Natriummonosulfomolybdat* zu bezeichnen. Dasselbe ist ziemlich hygroskopisch, im festen Zustand blafsgelb und löst sich leicht in Wasser mit goldgelber Farbe auf. Bemerkenswerth ist, dafs es mit Essigsäure eine grüne Lösung, dagegen, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, *sofort* eine tiefblaue Lösung giebt, während die Salze anderer Molybdänsulfosäuren bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure eine andere Reaction veranlassen, und auch die nicht durch Schwefel substituirten Molybdate sich nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit und nach schwachem Erwärmen blau färben. Nach dieser Reaction scheint die durch concentrirte Schwefelsäure aus dem Natriummonosulfomolybdat in Freiheit gesetzte Monosulfomolybdänsäure, H_2MoO_3S, sofort in ihre Bestandtheile zu zerfallen, und der sich bildende Schwefelwasserstoff das entstandene Molybdänylsulfat zu molybdänsaurem Molybdänoxyd, Mo_3O_8, welches in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich ist, zu reduciren. Erwärmt man die Lösung des Na_2MoO_3S in concentrirter Schwefelsäure einige Zeit, so färbt sie sich grün.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird das Natriummonosulfomolybdat allmählich vollständig in normales Natriumsulfomolybdat, Na_2MoS_4, übergeführt. Charakteristische Niederschläge erzeugen seine Lösungen vor Allem mit löslichen Baryumsalzen, welche beim Zusatz von Na_2MoO_3S einen schönen gelben körnigen Niederschlag absetzen; dieser ist in Wasser, Alkohol, sowie in Aether unlöslich. Zinksalze erzeugen gelblichweifse und Kupfersalze gelbgrüne Niederschläge; diese liefsen sich wie die Baryumverbindung qualitativ als Salze der Monosulfomolybdänsäure charakterisiren. Ihre quantitative Untersuchung wird in Bälde erfolgen.

Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Darstellung des Natriummonosulfomolybdats aufser diesem ein rothgelbes Oel, aus welchem wiederholt, jedoch immer vergeblich, eine einheitliche Substanz zu gewinnen versucht wurde. Das durch Krystallisation des Oels erhaltene fein krystallinische Pulver erwies sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch verschiedener Substanzen, welche durchschnittlich nach quantitativer Analyse etwas mehr Schwefel enthielten, als das Natriummonosulfomolybdat. Es ist dies auch ganz erklärlich, da bei der Bildung von Na_2MoO_3S aus Natriumtrimolybdat und Natriumsulfhydrat Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird;

$$Na_2Mo_3O_{10} + 4\,NaHS = 3\,Na_2MoO_3S + H_2S + H_2O,$$

welcher auf einen Theil des gebildeten Natriummonosulfomolybdats einwirken kann.

B. Disulfomolybdate.

H. Debray*) erhielt im Jahr 1858 „beim Vermischen kalter concentrirter Lösungen von Ammoniumsulfhydrat und molybdänsaurem Ammonium goldgelbe Nadeln, welche Molyb-

*) Compt. rend. **46**, 1102 (1858).

dänsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu enthalten scheinen". Eine nähere Aufklärung dieser Reaction folgte nicht. — Ich erhielt auf obige Weise ebenfalls einen Niederschlag, der jedoch zum Theil amorph war, zum Theil aus goldgelben Nadeln bestand. Letztere bildeten sich nur dann *ohne* Beimengung jenes braungelben Niederschlags, welchen ich im folgenden Abschnitt unter dem Namen Ammoniumpyrodisulfomolybdat beschreiben werde, wenn die Versuchsbedingungen so eingerichtet wurden, wie unten mitgetheilt werden soll.

1859 beschrieb L. Bodenstab*) kleine hochrothe Krystalle, welche er beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark mit Ammoniak übersättigte Lösung von (unreiner) Molybdänsäure in verdünnter Salzsäure erhalten hatte. Nach dem Kochen der Lösung dieser rothen Krystalle schied sich beim Erkalten ein rothgelbes, fein krystallinisches Pulver aus, welches er, wie es scheint, für identisch mit den zuerst erhaltenen Krystallen hielt. Die Ergebnisse einer einzigen Analyse bestimmten ihn, für diese die Formel $(NH_4)_2MoO_2S_2$ aufzuztellen; eine Bestätigung dieser Formel zu bringen, sowie die Oxysulfoverbindungen näher zu studiren gelang ihm nicht, da er jene Krystalle ein zweitesmal nicht wieder erhalten konnte.

C. D. Braun**) spricht in seinen chemisch-analytischen Beiträgen" ebenfalls von den hochrothen Krystallen Bodenstab's, welche ein Oxysulfomolybdat repräsentiren. Diese können jedoch, wie aus Abschnitt II. dieser Abhandlung hervorgeht, nur ein Ammoniumsulfomolybdat gewesen sein, während das *gelbe* Pulver Bodenstab's ein Oxysulfomolybdat war.

*) Journ. f. prakt. Chemie **78**, 186 (1859).

) Zeitschrift f. analyt. Chemie **6, 86 (1867).

Die mit letzterem identischen gelben Nadeln Debray's können nach meinen Beobachtungen unter den folgenden Bedingungen *rein* erhalten werden.

I. *Ammoniumdisulfomolybdat.*

5 g molybdänsaures Ammonium, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, werden in 15 cbcm Wasser aufgelöst und 25 cbcm Ammoniak vom spec. Gewicht 0,96 zugesetzt; hierauf wird in die Flüssigkeit, welche, um eine gute Ausbeute zu erhalten, auf circa 6° abgekühlt werden mufs, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 15 bis 20 Minuten fallen in grofser Menge schöne goldgelbe Nadeln aus, welche zuerst mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und endlich im Vacuum getrocknet werden.

Die Analysen verschiedener gesondert dargestellten Proben ergaben folgende Resultate :

In hundert Theilen

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Mo	42,39	42,03	42,19	41,90	42,13
S	28,03	28,01	27,84	27,93	27,95
NH_4	15,56	15,73	15,68	15,76	15,68
O (Differenz)	14,02	14,23	14,29	14,41	14,24
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus den erhaltenen Procentzahlen ergiebt sich folgendes Atomverhältnifs für die einzelnen Elemente :

			Abgerundet
Mo	0,439	1,00	1
S	0,874	1,99	2
NH_4	0,871	1,98	2
O	0,89	2,03	2.

Hiernach entspricht die Zusammensetzung dieser Verbindung entweder der Formel $(NH_4)_2MoO_2S_2$ oder $(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$.

	Berechnet für		Gefunden
	$(NH_4)_2MoO_2S_2$	$(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$	Mittel
Mo	42,11	41,74	42,13
S	28,07	27,83	27,95
NH_4	15,78	15,65	15,68
O	14,04	13,91	14,24
H	—	0,87	—
	100,00	100,00	100,00.

Dem Salz $(NH_4)_2MoO_2S_2$ würde als Säureanhydrid das hypothetische Oxysulfid MoO_2S entsprechen, während sich das Salz $(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$ von einem ebenfalls hypothetischen MoOS ableitet. Letzteres wäre also ein Reductionsproduct, welches sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines molybdänsauren Salzes gebildet hätte. Um zu entscheiden, welche Formel die richtige ist, wurde die Substanz mit Bleichromat oxydirt. 1 Mol. $(NH_4)_2MoO_2S_2$ mufste hierbei 4 Mol. Wasser, 1 Mol. $(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$ dagegen 5 Mol. Wasser abgeben.

In hundert Theilen :

	Berechnet für		Gefunden		
	$(NH_4)_2MoO_2S_2$	$(NH_4)_2Mo(OH)_2S_2$	I.	II.	Mittel
H_2O	31,58	39,13	31,64	31,50	31,57.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dafs den goldgelben Krystallen Debray's die Formel $(NH_4)_2MoO_2S_2$ zukommt. Dieses Oxysulfosalz steht also seiner Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen dem molybdänsauren Ammonium $(NH_4)_2MoO_4$ und dem Ammoniumsulfomolybdat $(NH_4)_2MoS_4$ und ist als das Salz einer Säure $H_2MoO_2S_2$ zu betrachten, welche nach der oben schon erwähnten Bezeichnungsweise mit dem Namen *Disulfomolybdänsäure* belegt werden mufs.

Versuche, von dem Salz $(NH_4)_2MoO_2S_2$ durch Zersetzung vermittelst Säuren zu einem Oxysulfid MoO_2S zu gelangen, analog der Bildung von MoS_3 aus $(NH_4)_2MoS_4$, führten zu einem negativen Resultat. Zu einer Lösung von Ammoniumdisulfomolybdat wurde, während ein starker Luftstrom durch

dieselbe gesaugt wurde, tropfenweise sehr verdünnte Salzsäure hinzugesetzt, der entstandene Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei 100° im Stickstoffstrom getrocknet. Die quantitative Analyse ergab, dafs diese Schwefelverbindung *reines* MoS_3 war. Da das Filtrat bei dieser Zersetzung des $(NH_4)_2MoO_2S_2$ durch Säuren keinen Schwefel enthält, wohl aber Molybdänsäure, kann der hierbei stattfindende Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$3\,(NH_4)_2MoO_2S_2 + 4\,HCl = 2\,MoS_3 + (NH_4)_2MoO_4 + 4\,NH_4Cl + 2\,H_2O.$$

Ein Ueberschufs von Salzsäure verwandelt das im Filtrat befindliche Ammoniummonomolybdat in Polymolybdat.

Das *Ammoniumdisulfomolybdat* ist in Wasser mit *goldgelber* Farbe ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Es ist deshalb nicht richtig, wenn C. D. Braun *) sagt „die rothen Lösungen, welche durch Behandeln von molybdänsaurem Ammonium mit Schwefelwasserstoff erhalten werden, scheinen aus solchen von Oxysulfosalzen zu bestehen," wobei er sich auf die Arbeit von Bodenstab stützt. *Alle Oxysulfomolybdate,* welche ich darstellen konnte, *zeigen selbst in ihren concentrirtesten Lösungen eine goldgelbe Farbe, während die Sulfomolybdate mit rother Farbe in Wasser löslich sind.*

Bei längerem Liegen an der Luft färben sich die Krystalle von $(NH_4)_2MoO_2S_2$ rothgelb; ebenso beginnen die Lösungen derselben bei längerem Stehen sich zu zersetzen, indem sich aus ihnen lachsfarbene Flocken abscheiden.

Herr Prof. K. Haushofer, welcher die Güte hatte die Krystallmessungen der *Oxysulfo-* sowie *Sulfomolybdate* auszuführen, theilt über das Ammoniumdisulfomolybdat Folgendes mit :

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chemie **6**, 89.

„$(NH_4)_2MoO_2S_2$ bildet mikroskopische Krystalle von *monoklinem* Habitus und prismatischem oder tafelförmigem Bau. Zwei Flächen der prismatischen Zone stehen rechtwinkelig auf einander; auf einer derselben liegen die Auslöschungsrichtungen parallel zur Prismenaxe, auf der anderen schneiden sie die Prismenaxe unter circa 40°.“

2) *Kaliumdisulfomolybdat.*

Ein der beschriebenen Ammoniumverbindung entsprechendes Kaliumsalz wurde durch Behandeln einer concentrirten Lösung von molybdänsaurem Kalium, welche mit etwas verdünnter Kalilauge versetzt worden war, mittelst Schwefelwasserstoff bei circa 6° erhalten. Nach kurzem Einleiten fällt eine geringe Menge von Kaliumdisulfomolybdat aus. Da dasselbe in Wasser, sowie in einer verdünnten Lösung von Kaliumsulfhydrat sehr leicht löslich ist, war die Ausbeute eine so geringe, dafs nur für eine Molybdänbestimmung Material beschafft werden konnte.

	Berechnet für $K_2MoO_2S_2$	Gefunden
Mo	35,53	35,11.

Eine sehr gute Ausbeute an Kaliumdisulfomolybdat erhält man nach dem folgenden Verfahren.

5 g reine Molybdänsäure werden mit 1,6 g neutralem Kaliumcarbonat kurze Zeit geschmolzen und das erkaltete Kaliumtrimolybdat, $K_2Mo_3O_{10}$, fein zerrieben, gebeutelt und unter Schütteln in frisch bereitetes Kaliumsulfhydrat allmählich eingetragen; zur vollständigen Lösung des $K_2Mo_3O_{10}$ wird die Flüssigkeit eventuell auf 30 bis 40° erwärmt. Die schnell wieder erkaltete Lösung wird hierauf mit circa 250 cbcm absolutem Alkohol versetzt. Es scheidet sich sofort ein schweres rothes Oel ab, während die überstehende gelbe Flüssigkeit, welche vom Oel getrennt wird, prächtige goldgelbe Nadeln in grofser Menge absetzt. Diese wurden mit Alkohol,

Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol gewaschen und hierauf, da sie sehr hygroskopisch sind, in einem über Chlorcalcium und Schwefelsäure getrockneten Luftstrom von 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Ihre Analyse führte bei verschiedenen gesondert dargestellten Substanzen zu folgenden Resultaten:

	Berechnet für $K_2MoO_2S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Mo	35,53	34,95	35,56
S	23,69	22,91	23,51
K	28,94	28,46	29,09
O (Differenz)	11,84	13,68	11,84
	100,00	100,00	100,00.

Die unter I. aufgeführte Substanz war auf gewöhnliche Weise im Luftbad bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet worden, während die mit II. bezeichnete Analyse von einer Substanz stammt, welche auf oben beschriebene Weise zur Trockne gebracht war.

Vergleicht man die zuletzt beschriebene Darstellungsmethode des Kaliumdisulfomolybdats mit derjenigen, welche für das Natriummonosulfomolybdat angegeben wurde, so ersieht man, dafs sie jener vollständig analog ist; es konnte deshalb zuerst Wunder nehmen, dafs sich in dem einen Fall ein Monosulfomolybdat, im anderen ein Disulfomolybdat bildet. Da aber nach wiederholten Versuchen sich diese Thatsache als richtig erwies, so haben wir den Grund dieser Erscheinung wohl am einfachsten in dem Einflufs der verschiedenen Basen auf die Bildung von Oxysulfosäuren zu suchen.

Eine analoge Beobachtung können wir bei den Kalium- und Natriumsulfosalzen des Kupfers, Palladiums und Platins machen. Die Schwefelverbindungen dieser Elemente, bei Rothglühhitze in einem schmelzenden Gemenge von Kalium- beziehungsweise Natriumcarbonat und Schwefel gelöst, scheiden sich nach Schneider (a. a. O.) als Sulfosalze verschiedener

Zusammensetzung wieder ab, je nachdem sie Kalium oder Natrium enthalten. So bilden sich:

beim Kupfer $\begin{cases} K_2S, Cu_2S, Cu_2S, Cu_2S \} Cu_4S_2 = K_2Cu_8S_6 \\ Na_2S, Na_2S, Cu_2S, Cu_2S \} Cu_2S_2 = Na_4Cu_8S_6 \end{cases}$;

beim Palladium $\begin{cases} K_2S, Pd_2S \} PdS_2 = K_2Pd_3S_4 \\ Na_2S, PdS_2 = Na_2PdS_3 \end{cases}$ und

beim Platin $\begin{cases} K_2S, PtS, PtS, PtS \} PtS_2 = K_2Pt_4S_6 \\ Na_2S, Na_2S, PtS, PtS \} PtS_2 = Na_4Pt_3S_6 \end{cases}$.

Das Kaliumdisulfomolybdat krystallisirt, je nachdem es aus alkoholischer oder aus wässeriger Lösung ausgeschieden wird, in stängeligen, sternförmigen Aggregaten, beziehungsweise in mikroskopischen Krystallen von prismatischem Bau und *monoklinem* Habitus, welche dieselbe Farbe wie das Ammoniumdisulfomolybdat besitzen; auch ihre wässerigen Lösungen sind der Farbe nach nicht von denen des entsprechenden Ammoniumsalzes zu unterscheiden. Mit Essigsäure versetzt wird die goldgelbe Lösung des $K_2MoO_2S_2$, wie die des $(NH_4)_2MoO_2S_2$ in eine rothgelbe verwandelt, welche Farbe sich auch beim Kochen nicht verändert, wobei zu gleicher Zeit auch kein MoS_3 gefällt wird. Läfst man die Lösung jedoch ungefähr 12 Stunden stehen, so fällt allmählich aller Schwefel als Molybdäntrisulfid nieder. Versetzt man Kaliumdisulfomolybdat mit Salzsäure, so erfolgt letzteres sofort. Bringt man jedoch zu Krystallen von Kalium- oder Ammoniumdisulfomolybdat kalte concentrirte Schwefelsäure, so färben sie sich zuerst dunkel und lösen sich dann bei allmählichem Erwärmen zu einer braungelben Flüssigkeit, welche sich nach und nach grün färbt.

Ein *Natriumdisulfomolybdat* nach der ersten zur Darstellung des Kaliumdisulfomolybdats angegebenen Methode in *fester* Form zu erhalten, gelang nicht, da dasselbe noch leichter in Wasser löslich zu sein scheint, als die Kaliumverbindung; nach der zweiten Methode bildet sich, wie oben

beschrieben, Natriummonosulfomolybdat. Einem $Na_2MoO_2S_2$ entsprechende Lösungen konnten allerdings ganz von der Farbe des Ammoniumdisulfomolybdats erhalten werden; auch wurde aus diesen nach Zusatz von Essigsäure und längerem Stehen ein Theil des Molybdäns als Molybdäntrisulfid gefällt — *eine für die Disulfo-, zum Unterschiede von den Monosulfomolybdaten charakteristische Reaction.*

Eine concentrirte wässerige Lösung von Ammonium- oder Kaliumdisulfomolybdat giebt mit den Salzen der alkalischen Erden zum Unterschied von den unten zu beschreibenden normalen und basischen Sulfomolybdaten keine Niederschläge, oder wie mit Baryumsalzen nur eine geringe Menge eines Niederschlags. Dagegen werden Salze von Elementen der Schwefelammonium- und Schwefelwasserstoffgruppe als schwere Niederschläge von wechselnder Farbe, rothbraun bis braunviolett, gefällt. Diese sind meist sehr unbeständig, mit Ausnahme eines rothbraunen Niederschlags, welcher erhalten wird, wenn man Zinkchlorid mit der Lösung eines Disulfomolybdats versetzt, wobei sich die Flüssigkeit vollständig entfärbt. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge soll gelegentlich festgestellt werden.

Was die Bildungsweise der Disulfomolybdate anbetrifft, so verdient die Annahme, dafs sie Verbindungen basischer Sulfide mit dem Oxysulfid MoO_2S sind, wohl mehr Berechtigung, als die, dafs in ihnen ein Oxysulfid $MoOS_2$ mit basischen Oxyden verbunden ist. Es sprechen hierfür dieselben Gründe, welche für die analoge Annahme in's Gewicht fallen, dafs nämlich auch die Monosulfomolybdate ein basisches Sulfid enthalten. Dafs ein Solches in den Monosulfomolybdaten einerseits mit einer reinen Sauerstoffverbindung, in den Disulfomolybdaten andererseits mit einem Oxysulfid in Verbindung tritt, würde zu gleicher Zeit das so verschiedene Verhalten der Mono- und Di-sulfomolybdate im Besonderen gegen

Essigsäure und gegen concentrirte Schwefelsäure am Besten erklären.

C. Primäre Pyrodisulfomolybdate.

Um zu entscheiden, ob das Molybdän als Oxysulfid nicht noch andere Verbindungen, als die vorher beschriebenen, vielleicht solche analog den amorphen Oxysulfosalzen des Urans zu bilden im Stande ist, bediente ich mich jener Methode, welche Cl. Zimmermann*) zur Synthese des sogenannten Uranroths anwandte, nämlich der Einwirkung von Sulfhydraten auf die entsprechenden Sauerstoffsalze des Molybdäns in der Wärme.

1) *Primäres Ammoniumpyrodisulfomolybdat.*

Versetzt man eine concentrirte Lösung von molybdänsaurem Ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, bei circa 90° unter Schütteln tropfenweise mit Ammoniumsulfhydrat, so bildet sich nach einiger Zeit ein fein vertheilter rothgelber Niederschlag, welcher auf Zusatz von Chlorammonium beim Erkalten der Flüssigkeit sich zu Flocken zusammenballt und dann gut filtrirt werden kann. Derselbe wurde mit kaltem Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Chlorammoniums, dann mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei 40° getrocknet, wodurch sich die Masse zu rothbraunen harten Klümpchen zusammenballte, die nur schwer im Achatmörser zerrieben werden konnten. Das erhaltene Pulver wurde nochmals mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Die Analysen verschiedener Proben gaben nachstehende Resultate :

	In hundert Theilen : I.	II.
Mo	47,70	48,18
S	26,20	25,86
NH_4	4,71	4,54
H_2O	5,25	5,59
O (a. d. Differenz)	16,14	15,83
	100,00	100,00.

*) Ann. Chem. **204**, 204.

Hieraus folgte, dafs ein Körper von constanter Zusammensetzung vorlag.

Die Substanz wurde hierauf bei verschiedenen höher liegenden Temperaturen im Stickstoffstrom getrocknet, da sie sich beim Erhitzen an der Luft zersetzte. Die Analysen der auf diese Weise behandelten Substanzen ergaben folgende Zahlen :

Substanz bei 100° getrocknet.

	I.	II.	Mittel
Mo	51,67	51,61	51,64
S	25,80	26,07	25,93
NH_4	4,73	4,83	4,78
H_2O	2,79	2,59	2,69
O	15,01	14,90	14,96
	100,00	100,00	100,00.

Substanz bei 140° getrocknet.

	I.	II.	Mittel
Mo	55,62	55,48	55,55
S	23,02	23,11	23,07
NH_4	3,15	3,28	3,21
H_2O	1,08	0,82	0,95
O	17,13	17,31	17,22
	100,00	100,00	100,00.

Substanz bei 240° getrocknet.

	I.	II.	Mittel
Mo	55,90	56,10	56,00
S	22,63	22,50	22,57
NH_4	2,80	2,89	2,84
H_2O	0,71	0,53	0,62
O	17,96	17,98	17,97
	100,00	100,00	100,00.

Aus allen diesen Analysen ergiebt sich, dafs das vorliegende amorphe Ammoniumoxysulfomolybdat beim Trocknen in einem indifferenten Gas bei Temperaturen bis zu 100° nur Wasser abgiebt. Bei höher liegender Temperatur zersetzt sich das Salz unter Verlust von Schwefelverbindungen des

Ammoniums und gleichzeitigem Verlust von etwas Wasser, wie dieses die Analysen der bei 140° und 240° im Stickstoffstrom bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanzen zeigen.

Betrachtet man die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Oxysulfomolybdats, er ergeben sich ziemlich einfache Atomverhältnisse :

			Abgerundet
Mo	0,538	2,02	2
S	0,810	3,05	3
N	0,266	1,00	1
H	1,361	5,12	5
O	1,084	4,08	4.

Da der Stickstoff in dieser Verbindung als Ammoniak enthalten ist, so kommt derselben die Formel $Mo_2O_4S_3NH_4H$ zu.

	Berechnet für $Mo_2O_4S_3NH_4H$	Gefunden Mittel
Mo	51,75	51,64
S	25,87	25,93
NH_4	4,86	4,78
H_2O	2,41	2,69
O	15,11	14,96
	100,00	100,00.

Dieser Verbindung liegt ebenso wie dem Ammoniumdisulfomolybdat das Oxysulfid MoO_2S als Säureanhydrid zu Grunde. Während jedoch dem $(NH_4)_2MoO_2S_2$ eine *Disulfomolybdänsäure* von der Formel $H_2MoO_2S_2$ entspricht, leitet sich das $Mo_2O_4S_3NH_4H$ von einer Säure $Mo_2O_4S_3H_2$ ab, welche zu der Disulfomolybdänsäure im Verhältnifs einer Pyrosulfosäure zur Orthosulfosäure steht und deshalb als *Pyrodisulfomolybdänsäure* zu bezeichnen ist, denn :

$$2\,H_2MoO_2S_2 - H_2S = H_2Mo_2O_4S_3.$$

Seiner Zusammensetzung nach ist dieses *primäre pyrodisulfomolybdänsaure Ammonium* also eine Zwischenstufe zwischen dem Natriummonosulfomolybdat und dem Ammoniumdi-

sulfomolybdat, wie aus einer Zusammenstellung der diesen Salzen entsprechenden Säuren ersichtlich ist :

$2\,(Na_3MoO_3S)$	$H_4Mo_2O_6S_2$
$1\,([NH_4]_2Mo_2O_4S_3)$	$H_2Mo_2O_4S_3$
$2\,([NH_4]_2MoO_2S_2)$	$H_4Mo_2O_4S_4$.

Bemerkenswerth ist, dafs sich das primäre Pyrodisulfomolybdat auch bildet, wenn man Ammoniummolybdat mit wenig Schwefelwasserstoff versetzt und einige Zeit stehen läfst.

Das *Ammoniumpyrodisulfomolybdat* ist in Wasser mit gelber Farbe etwas löslich, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff unlöslich. *Verdünnte* Natronlauge löst dasselbe beim Erwärmen zu einer röthlichgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten besonders auf Zusatz von Chlorammonium reichliche Mengen von Natriumpyrodisulfomolybdat absetzt; *verdünnte* Kalilauge giebt nur Spuren der entsprechenden Kaliumverbindung. *Concentrirte* Kali- oder Natronlauge dagegen entzieht der Verbindung beim Erhitzen allen Schwefel und hinterläfst ein olivengrünes Oxyd des Molybdäns, welches vollständig die Eigenschaften des von Berzelius*) beschriebenen wasserhaltigen Molybdändioxyds zeigt. Eine Probe des gewaschenen Rückstands wurde bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet und enthielt 36,42 pC. Mo; die Formel $2\,MoO_2 + 15\,H_2O$ würde 36,49 pC. Mo verlangen.

Durch concentrirte Salpetersäure wird das Pyrodisulfomolybdat stürmisch oxydirt, während es von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme zu einer goldgelben Flüssigkeit gelöst wird, welche sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd nach einiger Zeit grün und dann hellgelb färbt.

Von den Reactionen des pyrodisulfomolybdänsauren Ammoniums, welche dasselbe vollkommen als ein Oxysulfosalz des Molybdäns charakterisiren, sind ferner noch folgende von

---

*) Pogg. Ann. **82**, 331.

Interesse. Bei der Behandlung mit Ammoniak löst sich ein Theil des Salzes schnell mit goldgelber Farbe, während ein dunkelbrauner Rückstand vom Lösungsmittel nur langsam aufgenommen wird. Dieser besteht wahrscheinlich zum gröfsten Theil aus dem bis jetzt noch nicht erhaltenen Oxysulfid MoO_2S, denn derjenige Theil des Pyrodisulfomolybdats, welcher durch Behandlung mit Ammoniak in Lösung gegangen ist, befindet sich in dieser als Ammoniumdisulfomolybdat, da sich Krystalle dieser Verbindung aus der stark concentrirten Lösung in der Kälte absetzen *). Hiernach scheint sich der bei der Zersetzung durch Ammoniak stattfindende Vorgang nach folgender Gleichung zu vollziehen :

$$Mo_2O_4S_3NH_4H + NH_3 = (NH_4)_2MoO_2S_2 + MoO_2S;$$

den Rückstand kann man leicht durch *einige Tropfen* Schwefelammonium auflösen, ebenfalls unter Bildung von disulfomolybdänsaurem Ammonium :

$$MoO_2S + (NH_4)_2S = (NH_4)_2MoS_2O_2.$$

Behandelt man jedoch das primäre pyrodisulfomolybdänsaure Ammonium mit *überschüssigem* Schwefelammonium, so erhält man eine dunkelrothe Auflösung, welche nach einigem Stehen schöne Krystalle des unten zu beschreibenden normalen Ammoniumsulfomolybdats absetzt :

$$Mo_2O_4S_3NH_4H + 5(NH_4)_2S = 2(NH_4)_2MoS_4 + 7NH_3 + 4H_2O.$$

Die Entstehung des Ammoniumpyrodisulfomolybdats, sowie seine Umwandlung in das disulfo- und weiterhin in das normale sulfomolybdänsaure Ammonium zeigen den

*) Auf obige Weise das Oxysulfid MoO_2S auch nur in geringen Mengen *rein* darzustellen, gelang nicht, da das Pyrodisulfomolybdat sich leicht zu Klumpen zusammenballt und deshalb ungleichmäfsig vom Ammoniak angegriffen wird, ferner ausgefälltes MoO_2S durch secundäre Bildung von Schwefelammonium wieder gelöst wird.

allmählichen Uebergang eines Sauerstoffsalzes in das entsprechende Sulfosalz.

Das *Ammoniumpyrodisulfomolybdat* zeigt in seiner Zusammensetzung wie in seinem Verhalten viele Aehnlichkeit mit dem *Uranroth* *). Wie im letzteren — wenigstens in einem Theil desselben — das Oxysulfid UrO_2S das Säureanhydrid ist, so liegt auch dem Pyrodisulfomolybdat ein Oxysulfid von analoger Zusammensetzung zu Grunde :

$$H_2Mo_2O_4S_3 = H_2S(MoO_2S)_2.$$

Beide Oxysulfosalze bilden sich durch Einwirkung von Sulfhydraten auf die entsprechenden Uran- resp. Molybdänsalze in der Wärme. Das Pyrodisulfomolybdat verhält sich beim Trocknen wie das Uranroth und unterscheidet sich im *trockenen* Zustand durch seine Farbe wenig von demselben; in Chlorammonium ist es wie jenes unlöslich, es kann jedoch durch Kochen mit kohlensaurem Ammonium in Lösung gebracht werden; bei Luftzutritt erhitzt zersetzt es sich; beim Kochen mit Wasser entwickelt es Schwefelwasserstoff.

Im *feuchten* Zustand dagegen sieht das Molybdänsalz braungelb aus, während das Uranroth ein Pulver von schön rother Farbe bildet. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dafs das erstere nicht wie die amorphe rothe Uranoxysulfoverbindung ein secundäres (neutrales), sondern ein primäres (saures) Salz ist. *Das Pyrodisulfomolybdat bildet das erste Beispiel, dafs Oxysulfosäuren auch saure Salze zu bilden im Stande sind.*

Ein Analogon dieses primären Pyrodisulfomolybdats wird vielleicht das Zersetzungsproduct bilden, welches man durch Behandeln des Uranroths mit kaltem Wasser erhält, wodurch letzteres in ein braunes Pulver verwandelt wird, welches nach Cl. Zimmermann weniger Ammoniak enthält, als das Uran-

*) a. a. O.

roth. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht ausgeführt.

2) *Primäres Natriumpyrodisulfomolybdat.*

Das der Ammoniumverbindung entsprechende Natriumsalz der Pyrodisulfomolybdänsäure wurde durch Einwirkung von Natriumsulfhydrat auf eine warme concentrirte Lösung von molybdänsaurem Natrium, $Na_6Mo_7O_{24} + 22\,H_2O$, erhalten. Dasselbe bildet im feuchten Zustand ein hellgelbes amorphes Pulver, als welches es auch durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Ammoniumpyrodisulfomolybdat erhalten wird. Trocken zeigt es fast dieselbe Farbe wie die Ammoniumverbindung und auch in seinem Verhalten ist es dieser ganz analog, jedoch in Wasser leichter löslich. Aus einer wässerigen Lösung desselben scheidet Schwefelsäure nur einen Theil des Molybdäns als MoS_3 ab.

Analysen des amorphen oxysulfomolybdänsauren Natriums, welches bei 100° im Stickstoffstrom bis zum constanten Gewicht getrocknet war, zeigten, dafs es dem Ammoniumpyrodisulfomolybdat analog zusammengesetzt ist.

	Berechnet für $Mo_2O_4S_3NaH$	Gefunden		
		I.	II.	Mittel
Mo	51,07	50,84	51,19	51,02
S	25,53	25,42	25,57	25,50
Na	6,12	6,04	6,04	6,04
H_2O	2,39	2,30	2,30	2,30
O (Differenz)	14,89	15,40	14,90	15,14
	100,00	100,00	100,00	100,00.

3) *Primäres Kaliumpyrodisulfomolybdat.*

Die entsprechende Kaliumverbindung erhält man, wenn man eine concentrirte, bis fast zum Sieden erhitzte Auflösung von K_2MoO_4 mit Kaliumsulfhydrat versetzt, worauf sich beim Erkalten auf Zusatz von Chlorammonium ein citronengelber

Niederschlag bildet, welcher der Natriumverbindung ganz ähnlich, jedoch sehr leicht in Wasser löslich ist. Dieses Kaliumsalz entsteht auch durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf die entsprechende Ammoniumverbindung. Die Salze $K_6Mo_7O_{24}$ und $K_2Mo_3O_{10}$ können bei der Darstellung dieser Verbindung nicht in Betracht kommen, da ersteres sich in lösliches K_2MoO_4 und in unlösliches $K_2Mo_3O_{10}$ zersetzt. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf $K_2Mo_2O_7$ soll weiter unten besprochen werden.

Während ich mir eine genauere Untersuchung der Verbindungen anderer Basen mit der Pyrodisulfomolybdänsäure vorbehalte, sei kurz erwähnt, dafs eine concentrirte Lösung von Kaliumpyrodisulfomolybdat aus Baryumsalzen eine rothgelbe Verbindung fällt, welche etwas leichter als das Natriumsalz in Wasser löslich ist.

Die entsprechende Calciumverbindung wird als citronengelbes Pulver erhalten, welches schwerer löslich ist, als das Baryumsalz, während die Strontiumverbindung sowohl der Farbe, als der Löslichkeit nach zwischen beiden steht.

Magnesiumsalze werden nur in geringen Mengen gefällt, was der leichten Löslichkeit sowohl des molybdänsauren, wie des sulfomolybdänsauren Magnesiums entspricht.

Aluminiumsalze fällen ein braunrothes, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich und an der Luft beständig ist; der Farbe nach gleicht es einem bei 40° getrockneten primären Natriumpyrodisulfomolybdat.

Der Niederschlag mit Chromsalzen ist ebenfalls beständig und in Wasser unlöslich, jedoch braungelb.

Von gleicher Farbe ist die entsprechende Ferriverbindung, welche sich schnell zersetzt.

Charakteristisch für die Lösungen von Pyrodisulfomolybdaten ist, dafs aus ihnen Manganosalze ein rothgelbes Pulver fällen, welches in viel Wasser mit goldgelber Farbe löslich ist.

Zinkchlorid erzeugt einen gelbbräunlichen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit grün wird.

Nickel- und Kobaltsalze geben rothbraune, beziehungsweise dunkelbraune beständige Niederschläge.

Aus Kupfersalzen wird ein flockiges rothbraunes Pulver gefällt, welches sich an der Luft fleischroth färbt, während es sich bei Luftabschlufs zum Theil in Schwefelkupfer verwandelt.

Blei- und Silbersalze werden rothbraun, beziehungsweise braunolivengrün, Cadmiumsalze dunkelbraun gefällt; die Cadmiumverbindung ist sehr unbeständig und wird bei Luftzutritt hell olivengrün.

Mercurichlorid erzeugt einen dottergelben Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit vollständig zersetzt; hierbei fällt ein Gemisch von dimolybdänsaurem Molybdänoxyd, Mo_3O_8, und Mercurochlorid aus einer blauen Flüssigkeit, welche einen Theil des Mo_3O_8 gelöst enthält, aus. Mercurosalze fällen grünbraun, jedoch färbt sich das Product schnell unter Zersetzung gelblichweifs.

Uranylnitrat giebt einen beständigen röthlichbraunen Niederschlag.

Platinchlorid setzt ein schweres, körniges, citronengelbes Pulver ab, welches in Wasser schwer, jedoch nicht unlöslich ist.

Lithium- und Rubidiumsalze werden hellgelb gefällt; die Niederschläge sind in Wasser leicht löslich und entstehen deshalb nur in concentrirten Lösungen.

Die entsprechende Cäsiumverbindung dagegen bildet einen schwer löslichen flockigen Niederschlag von dottergelber

Farbe. — Die hellste gelbe Farbe aller dieser Verbindungen besitzt das Lanthansalz.

D. Kaliumsulfomolybdat, $K_8Mo_4S_9O_7$.

Im Anschlufs an die oben beschriebenen Oxysulfomolybdate will ich noch eines Kaliumoxysulfomolybdats Erwähnung thun, welches seiner Zusammensetzung nach den normalen Sulfomolybdaten, d. h. jenen Molybdaten, in welchen *aller* Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, noch näher als die Disulfomolybdate steht.

Wie bei der zweiten Darstellungsmethode des Kaliumdisulfomolybdats erwähnt wurde, scheidet sich, wenn man Kaliumtrimolybdat in Kaliumsulfhydrat löst und hierauf Alkohol hinzufügt, unter den angeführten Bedingungen ein rothes schweres Oel ab. Dieses wurde mehrfach verarbeitet. Zuerst wurde das Oel drei- bis viermal mit Alkohol ausgeschüttelt in schnell hintereinander auszuführenden Operationen, da sonst Zersetzung eintritt, bis derselbe sich nicht mehr gelb färbte und kein Kaliumdisulfomolybdat mehr auszog. Ueberläfst man das Oel der Krystallisation, so scheiden sich aus ihm nach einiger Zeit neben gelben Krystallen ein amorphes braunrothes Pulver und zu gleicher Zeit schwarze Flocken ab; durch Reiben mit dem Glasstab wird die Abscheidung befördert. Befreit man jedoch die Oberfläche des Oels vollständig vom Alkohol und leitet dann durch die Flüssigkeit einen langsamen Luftstrom, so scheiden sich innerhalb weniger Minuten beträchtliche Mengen schöner gelber Prismen ab. Eine Portion derartiger Krystalle wurde von der rothgelben Flüssigkeit abfiltrirt, mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff gewaschen und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Dieselben enthielten Kalium, Molybdän, Schwefel und Sauerstoff und lieferten bei der quantitativen Analyse folgende Resultate :

	Berechnet für $K_8Mo_4S_9O_7$	Gefunden		
		I.	II.	Mittel
Mo	35,01	34,86	35,41	35,13
S	26,26	26,10	26,01	26,05
K	28,52	28,48	28,69	28,59
O (Differenz)	10,21	10,56	9,89	10,23
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dieser Verbindung kommt also die Formel $K_8Mo_4S_9O_7$ zu. Dafs sie eine einheitliche Substanz und kein zufälliges Gemisch von etwa 7 Mol. $K_2MoO_2S_2$ und 1 Mol. K_2MoS_4 bildet, welche zusammen gleich 2 Mol. $K_8Mo_4S_9O_7$ sind, bewies die eingehende Untersuchung der Substanz unter dem Mikroskop.

Das Salz krystallisirt in gelben kurzen, meist schlecht ausgebildeten Prismen und bildet Krystalle von *monoklinem* Habitus. Seine wässerige Lösung von goldgelber Farbe färbt sich nach Zusatz von Essigsäure rothgelb; hierauf zum Sieden erhitzt, läfst sie geringe Mengen von MoS_3 fallen, während sie nach längerem Stehen allen Schwefel als Molybdäntrisulfid absetzt. Diesem Verhalten nach steht das Salz zwischen den Disulfo- und den normalen Sulfomolybdaten. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie die Disulfomolybdate, giebt hingegen mit Baryumsalzen *sofort* einen gelben körnigen Niederschlag, während ein Monosulfomolybdat einen solchen erst nach circa 12 Stunden und ein Disulfomolybdat nach einigen Minuten absetzt. Mit Kupfersalzen entsteht ein rothbrauner Niederschlag; desgleichen mit Bleisalzen; dagegen ist der Niederschlag, welchen Bleisalze in Lösungen von Disulfomolybdaten erzeugen, von gelbrother Farbe.

Aus allen angeführten Reactionen ist ersichtlich, dafs man zur Genüge Anhaltspunkte besitzt, um die verschiedenen Gattungen von Oxysulfomolybdaten von und neben einander unterscheiden zu können.

II. Sulfomolybdate.

In seiner Abhandlung „über die Molybdänschwefelsalze“ theilte Berzelius*) mit, dafs nicht nur das Arsentrisulfid und Arsenpentasulfid, sondern auch das Molybdäntrisulfid mit Schwefelbasen Sulfosalze, d. h. solche Salze, in denen aller Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, zu bilden im Stande ist.

Die in Wasser löslichen Verbindungen Na_2MoS_4, K_2MoS_4, $(NH_4)_2MoS_4$ erhält man nach ihm durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der betreffenden molybdänsauren Salze und Eindampfen der Flüssigkeiten. Es sind jedoch die theils schmierigen, theils pulverigen Producte nicht rein, da sich die eigentlichen Sulfomolybdate beim Eindampfen theilweise — das Ammoniumsalz am stärksten — in MoS_3 beziehungsweise Verbindungen von der Formel $x\,MoS_3 . y\,\overset{I}{R}_2S$ ($y > x$) und unter Verlust von H_2S in Oxysulfomolybdate zersetzen.

Eine andere Methode, speciell zur Darstellung des Kaliumsulfomolybdats, K_2MoS_4, besteht darin, dafs man einen Theil Kaliumcarbonat mit zehn Theilen Schwefel und einem grofsen Ueberschufs von gepulvertem natürlichen Schwefelmolybdän anfangs bei niederer Temperatur, dann mehrere Stunden lang bei Weifsgluth erhitzt. Im wässerigen Auszug dieser Schmelze befindet sich dann Kaliumsulfomolybdat, welches sich beim Verdunsten seiner Lösung in kleinen Krystallen ausscheidet. Eine auf diese Weise erhaltene Substanz diente Berzelius zu einer Analyse, welche annähernd auf die Formel K_2MoS_4 stimmende Zahlen ergab. Abgesehen davon, dafs diese Darstellungsmethode des Kaliumsulfomolybdats eine sehr umständliche ist, läuft man auch Gefahr, dafs beim Eindampfen einer Lösung von K_2MoS_4 sich dieses wieder zum Theil in oben angegebener Weise zersetzt.

*) Pogg. Ann. **33**, 262 [1826].

A. Normale Sulfomolybdate.

Die in Wasser löslichen Sulfomolybdate $(NH_4)_2MoS_4$, K_2MoS_4 u. s. w. werden rasch und in prächtigen Krystallen nach folgender Methode erhalten, welche sich auf die Schwerlöslichkeit dieser Sulfomolybdate in den Sulfhydraten der entsprechenden Sulfobasen gründet. Bei der Anwendung dieser Methode ist jedoch auf die angegebenen Concentrations- und Gewichtsverhältnisse besonders zu achten, da sich sonst andere Verbindungen, beziehungsweise Gemische verschiedener bilden.

Für die anfangs dieses Abschnitts bezeichneten Verbindungen, welche zu den Sulfomolybdaten im engeren Sinn des Wortes gehören, daher eigentliche Sulfomolybdate zu nennen sind — denn sie sind Molybdate, in denen *aller* Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, — möchte ich den Namen „*normale Sulfomolybdate*“ vorschlagen, da sie weder den sauren, noch basischen, sondern den *normalen* Molybdaten von der Formel $\overset{I}{R}_2MoO_4$ analog zusammengesetzt sind.

1) *Normales Ammoniumsulfomolybdat.*

5 g molybdänsaures Ammonium, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$, werden in 15 cbcm Wasser gelöst und mit 50 cbcm Ammoniak vom spec. Gewicht 0,94 versetzt. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wodurch sich dieselbe anfangs gelb, später tief roth färbt; nach einer halben Stunde fällt plötzlich eine reichliche Menge von zum Theil wohl ausgebildeten Krystallen nieder, welche wie das oben beschriebene disulfomolybdänsaure Ammonium getrocknet wurden. Die Analysen zweier bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Proben lieferten folgende Zahlen :

In hundert Theilen :

	Berechnet für $(NH_4)_2MoS_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden Mittel
Mo	36,92	37,15	36,89	37,02
S	49,23	49,09	49,18	49,14
NH_4	13,85	13,67	13,82	13,74
	100,00	99,91	99,89	99,90.

Bei 100° zersetzt sich das $(NH_4)_2MoS_4$ unter theilweisem Verlust von Schwefelammonium, wie dieses die Analyse einer auf diese Weise behandelten Substanz zeigt.

In hundert Theilen :

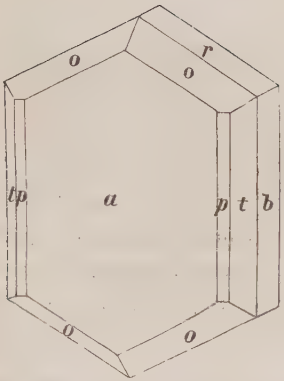
	Gefunden
Mo	37,77
S	49,34
NH_4	12,83
	99,94.

Besonders schöne Krystalle erhält man, wenn man das Einleiten von Schwefelwasserstoff in die oben beschriebene Lösung unterbricht, sobald das Ammoniumsulfomolybdat sich auszuscheiden beginnt. Nach wenigen Tagen findet man dann blutrothe Krystalle mit grünem Flächenschimmer bis zu einer Länge von 2 cm in der Mutterlauge vor.

„Das *normale Ammoniumsulfomolybdat* krystallisirt *rhombisch :*

$$a : b : c = 0{,}7846 : 1 : 0{,}5692.$$

Es bildet grofse dünntafelförmige Krystalle, an welchen die Flächen $\infty \bar{P} \infty$ (a), $\breve{P} \infty$ (r) und $\infty \breve{P} \infty$ (b) vorwiegen; untergeordnet treten auf ∞P (p), $\infty \breve{P} 2$ (A) und P (o). $\infty \bar{P} \infty$ zeigt in der Regel eine sehr feine Parallelstreifung nach der Verticalaxe, P ist wie $\infty P 2$ ziemlich breit, aber in Bezug auf Flächenbeschaffenheit mangelhaft entwickelt.



	Gemessen	Berechnet
t : b = *	147°29′	—
r : b = *	119°39′	—
t : t =	114°57′	114°58′
a : t =	122°-123°	122°31′
a : p =	142°10′	141°53′
a : o =	122°20′	122°16′.

Es mufs auffallend erscheinen, dafs die Krystalle im Dichroskop keinerlei Farbendifferenz erkennen lassen.“ (Haushofer.)

Die im Abschnitt „Disulfomolybdate“ erwähnten hochrothen Krystalle Bodenstab's beschrieb dieser ebenfalls als *rhombisch*, so dafs sie, da sie die Form wie auch die Entstehungsweise mit dem soeben beschriebenen $(NH_4)_2MoS_4$ gemein hatten, wohl ein normales Ammoniumsulfomolybdat und nicht, wie Bodenstab meinte, das Oxysulfosalz $(NH_4)_2MoO_2S_2$ waren, welches *monoklin* krystallisirt.

Nach einiger Zeit verlieren die Krystalle des $(NH_4)_2MoS_4$ ihren ursprünglichen Glanz und gleichen dann einem Kaliumpermanganat, welches durch längeres Aufbewahren matte Krystallflächen erhalten hat.

2) *Normales Kaliumsulfomolybdat.*

5 g Kaliummonomolybdat werden in 10 cbcm Wasser gelöst und mit 50 cbcm Kalilauge vom spec. Gewicht 1,44 bis 1,48 übersättigt, worauf beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit K_2MoS_4 in schönen Krystallen ausfällt. Zwei gesondert erhaltene Substanzen lieferten bei der Analyse folgende Zahlen.

In hundert Theilen :

	Berechnet für K_4MoS_4	Gefunden		
		I.	II.	Mittel
Mo	31,77	31,75	31,60	31,68
S	42,35	42,21	42,40	42,30
K	25,88	26,21	26,08	26,14
	100,00	100,17	100,08	100,12.

Wird die Ausfällung mit Schwefelwasserstoff unterbrochen und die Flüssigkeit sich selbst überlassen, so kann man wie beim normalen Ammoniumsulfomolybdat prächtige Krystalle erhalten.

K_2MoS_4 bildet schöne rothe Krystalle mit grünem Flächenschimmer und ist isomorph mit $(NH_4)_2MoS_4$.

Gemessen : a : p = 142°0′
b : r = 119°30′.

Die Krystalle zeigen meist nur die Flächen $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, ∞P.“ (Haushofer.)

Das *normale Natriumsulfomolybdat* analog dem Ammonium- und Kaliumsalz in gröfserer Menge darzustellen gelang nicht, da einerseits das Na_2MoS_4 sehr zerfliefslich ist, welche Eigenschaft auch der Rückstand einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten und dann eingedampften Lösung von molybdänsaurem Natrium besitzt, andererseits die Natronlauge wegen der geringeren Löslichkeit des Natriumhydroxyds nicht so concentrirt wie die Kalilauge angewendet werden konnte *).

B. Basische Sulfomolybdate.

Berzelius erwähnt, dafs aufser den soeben beschriebenen normalen Sulfomolybdaten auch noch andere „molybdängeschwefelte Schwefelbasen“ existenzfähig sind, welche er „übersaure“ nennt, d. h. Salze, in denen ein Theil Sulfobasis

*) Das *normale Cäsiumsulfomolybdat*, welches bisher noch nicht dargestellt war, bildet schöne rothe Nadeln ohne grünen Flächenschimmer.

mit zwei oder mehr Theilen Sulfosäure verbunden ist. So bildet z. B. Calcium ein $CaS \cdot 2\,MoS_3$, Baryum ein $BaS \cdot 3\,MoS_3$. Nach der jetzigen Nomenclatur der Sulfosalze, welche sich vollständig derjenigen der Sauerstoffsalze anschliefst, ist das $CaS \cdot 2\,MoS_3$ nicht „übersaures Salz“, sondern „pyrosulfomolybdänsaures Calcium“ zu nennen, denn die ihm zu Grund liegende Säure ist:

$$\underbrace{H_2Mo_2S_7}_{\text{Pyrosulfomolybdänsäure}} = \underbrace{2\,H_2MoS_4 - H_2S.}_{\text{Ortho- od. norm. Sulfomolybdäns.}}$$

$BaS \cdot 3\,MoS_3$ ferner ist das Salz einer Säure $H_2Mo_3S_{10}$, welche ebenfalls durch Austritt von Schwefelwasserstoff aus der Ortho- oder normalen Sulfomolybdänsäure entsteht:

$$H_2Mo_3S_{10} = 3\,H_2MoS_4 - 2\,H_2S.$$

Diese „übersauren Salze“ enthalten also mehr Sulfosäure als Sulfobasis. Das Umgekehrte ist der Fall bei den im Folgenden zu beschreibenden Verbindungen, welche Salze einer durch Addition von Schwefelwasserstoff zur normalen Sulfomolybdänsäure entstandenen Säure sind. Ich schlage für dieselben die Benennung *„basische Sulfomolybdate“* vor, denn sie enthalten mehr Sulfobasis, als die secundären normalen Sulfomolybdate.

1) *Basisches Kaliumsulfomolybdat.*

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von molybdänsaurem Kalium, welche mit einer Kalilauge von *höherem specifischen Gewicht,* als bei der Darstellung des normalen Kaliumsulfomolybdats angegeben wurde, übersättigt ist, so erhält man je nach der Concentration ein Gemisch von K_2MoS_4 mit einem rothen, bisher unbekannten Körper, resp. diesen allein. Man stellt letzteren rein auf folgende Weise dar:

5 g molybdänsaures Kalium werden in 10 cbcm Wasser gelöst und 60 cbcm Kalilauge vom spec. Gewicht 1,53 bis 1,56

zugefügt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt nach einiger Zeit der gröfste Theil des Molybdäns in Verbindung mit Kalium und Schwefel plötzlich als ein röthlich orangegelbes, fein krystallisirtes Salz aus, während unter Aufwallen der Flüssigkeit mehr Schwefelwasserstoff entweicht, als in dem Augenblick eingeleitet wird.

Das Salz wurde wie die Disulfomolybdate getrocknet. Die Analysen von vier gesondert dargestellten Substanzen lieferten folgende Zahlen.

In hundert Theilen :

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Mo	26,81	26,81	26,79	26,91	26,83
S	40,28	40,36	40,24	40,15	40,26
K	33,21	33,06	33,30	33,10	33,17
	100,30	100,23	100,33	100,16	100,26.

Die Berechnung der Atomverhältnisse, analog jener des Ammoniumdisulfomolybdats ausgeführt, ergab $Mo_2S_9K_6$.

Dafs die analysirte Substanz kein zufälliges Gemisch von K_2MoS_4 mit K_2S — denn 2 Mol. K_2MoS_4 und 1 Mol. K_2S geben der Formel nach $K_6Mo_2S_9$ —, sondern einheitlich war, beweisen einerseits die Analysen verschiedener, gesondert erhaltenen Producte, andererseits die mikroskopische und krystallographische Untersuchung derselben.

„$K_6Mo_2S_9$ bildet mikroskopische Krystalle, welche sich als rectanguläre Tafeln darstellen und nach dem Verhalten im polarisirten Licht wahrscheinlich *rhombisch* sind.“ (Haushofer.)

Das *basische Kaliumsulfomolybdat* ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser jedoch ziemlich leicht löslich, weshalb die Ausbeute durch das Waschen mit kaltem Wasser sehr vermindert wird. Die Lösung hat eine röthlich-orangegelbe Farbe und zersetzt sich bei längerem Stehen an der

Luft unter Verlust von Schwefelwasserstoff und Absetzung eines dunkelbraunen Pulvers; auch das feste $K_6Mo_2S_9$ zersetzt sich nach einiger Zeit unter Bildung von K_2MoS_4.

Die basischen Sulfomolybdate sind Analoga zu einigen von Nilson*) dargestellten Sulfarseniten, sowie zu einem Natriumsulfostannat von der Formel $Na_4SnS_4 + 12\,H_2O$, welches man durch Auslaugen einer Schmelze von Natriumsulfid, Stannosulfid und Schwefel und Concentriren dieser Lösung in Krystallen erhält.

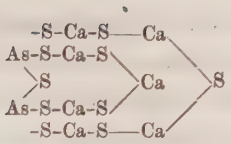
In allen diesen Salzen ist im Verhältnifs mehr Sulfobasis enthalten, als in denjenigen Sulfosalzen, welche analog den Salzen der normalen Sauerstoffsäuren zusammengesetzt sind.

Nilson**) sagt am Schlufs der Beschreibung seiner Sulfarsenite: „Sowohl verschiedenen natürlichen Verbindungen, z. B. Pyrargyrit, Xanthokon u. s. w., als auch Berzelius' Kalksalzen, $3\,CaS . As_2S_3 + 15\,H_2O$, zufolge hat man das Arsentrisulfid als dreibasisches Sulfid betrachtet. Die Entstehung eines solchen Salzes, wie das ausgezeichnet schön krystallisirende $7\,CaS . As_2S_3 + 25\,H_2O$ aus einer Lösung unter solchen Umständen, dafs das Sulfid sein Vereinigungsbestreben als dreibasisch hätte befriedigen können, dürfte doch mit einer solchen Ansicht unvereinbar sein".

Da, wie wir gesehen haben, derartige Verbindungen jetzt nicht mehr vereinzelt dastehen, so glaube ich, dafs wir uns schon eine Ansicht über ihre Constitution bilden dürfen und sie aus oben angeführten Gründen am einfachsten als basische Sulfosalze aufzufassen haben.

Das Calciumsulfarsenit, $7\,CaS . As_2S_3 + 25\,H_2O$, welches bis jetzt das an Sulfobasis reichste Sulfosalz ist, wäre demnach folgendermafsen constituirt:

*) Ofv. af Vet. Ak. Forh. 1871, 303; Journ. f. prakt. Chemie **14**, 1.
) Journ. f. prakt. Chemie **14, 61.



und würde als das Salz einer Säure $H_{14}As_2S_{10}$ gleich $2\,[As(SH)_3 + 2\,H_2S]$ zu betrachten sein.

Bei Weitem nicht in dem Mafse basisch ist das in Rede stehende Kaliumsulfomolybdat, das Salz einer Säure $H_6Mo_2S_9$. Während in dieser Säure sechs Wasserstoffatome durch Metall vertretbar sind, kann man in zwei Moleculen der normalen Sulfomolybdänsäure, $H_4Mo_2S_8$, zusammen nur vier Wasserstoffatome ersetzen.

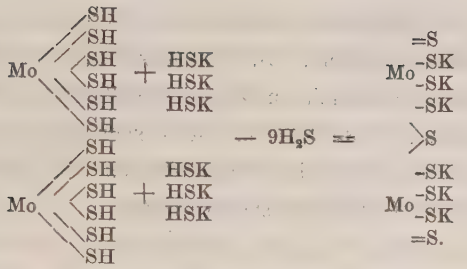
Eine einheitliche Erklärung für die Entstehung der Sulfomolybdate, welche auch mit den beobachteten Thatsachen im Einklang steht, ist folgende : das hypothetische *Molybdänsulfhydrat* besitzt die Zusammensetzung $Mo(SH)_6$; den normalen Sulfomolybdaten liegt die Säure

$$H_2MoS_4 = Mo(SH)_6 - 2\,H_2S$$

zu Grunde und dem basischen Sulfomolybdat die Säure

$$H_2Mo_2S_9 = 2\,Mo(SH)_6 - 3\,H_2S.$$

Hieraus sieht man, dafs die Säure $H_6Mo_2S_9$ dem hypothetischen Molybdänsulfhydrat näher steht, als die normale Sulfomolybdänsäure. Es erscheint nach den angestellten Versuchen sehr wahrscheinlich, dafs bei der Darstellung von $K_6Mo_2S_9$ anfänglich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff *Molybdänsulfhydrat* entsteht. Nachdem sich nämlich eine gewisse Menge Kaliumsulfhydrat gebildet hat, fällt, wie oben erwähnt, unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung schnell fast die ganze zu erhaltende Menge von basischem Kaliumsulfomolybdat aus. Dieser Vorgang läfst sich vielleicht durch folgendes Schema versinnlichen :



Wird die Ausfällung des $K_6Mo_2S_9$, sowie sie schwächer zu werden beginnt, unterbrochen, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit $^1/_{10}$ seines Volumens Wasser verdünnt, so fallen schöne Krystalle von K_2MoS_4 aus. Es entspricht dann auch die Concentration der Flüssigkeit den oben bei der Darstellung von normalem Kaliumsulfomolybdat angegebenen Verhältnissen.

2. Die Lösung des basisch sulfomolybdänsauren Kaliums giebt mit einer grofsen Anzahl von Metallsalzen Niederschläge, welche das betreffende Metall, Molybdän und Schwefel enthalten, sich von den normalen Sulfomolybdaten unterscheiden und auch nicht mit anderen Verbindungen des Molybdäns identificirt werden können. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs auch andere Metalle basische Sulfomolybdate zu bilden im Stande sind, und es sei mir gestattet kurz einige charakteristische Reactionen anzuführen.

Natrium-, Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalze erzeugen keine Niederschläge, dagegen fällen Baryumsalze aus der Lösung ein hellcitronengelbes Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist.

Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalze geben geringe Mengen von gelben Niederschlägen, von denen die Strontiumverbindung am schwersten und die des Magnesiums am leichtesten in Wasser löslich ist.

Manganoverbindungen erzeugen einen wohl charakterisirten braungelben Niederschlag, der sich in kaltem Wasser

nicht löst. Cadmiumsalze werden dunkel-olivengrün, Uranylsalze dunkelbraun gefällt. Die Niederschläge des basischen Kaliumsulfomolybdats mit anderen Metallsalzen sind theils nicht besonders charakteristisch, theils sehr unbeständig, wie diejenigen, welche man in den Lösungen von Aluminium-, Chrom-, Eisen-, Quecksilbersalzen erhält.

Zur Spectralanalyse der Oxysulfo- und Sulfomolybdate.

Die *Oxysulfo-*, sowie *Sulfomolybdate* zeigen in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners die den Molybdänverbindungen eigenthümliche *grüngelbe* Flammenfärbung, welche, mit dem Spectralapparat betrachtet, ein Emissionsspectrum, das durch Linien oder Bänder charakterisirt wäre, nicht liefert. Ihre wässerigen, gelbroth bis dunkelroth gefärbten Lösungen besitzen ein *einseitiges* Absorptionsvermögen.

Die rothen Strahlen werden beim Durchgang durch jene Lösungen nicht mehr geschwächt, als durch eine Wasserschicht von gleicher Dicke; dagegen nimmt die Absorption von Gelb gegen das brechbarere Ende des Spectrums sehr schnell zu, so dafs die bei Concentrationsveränderungen der Flüssigkeit sich verschiebende Absorptionsgrenze leicht bestimmt werden kann. Vergleicht man Lösungen *gleicher* Concentration von Oxysulfomolybdaten, basischen und normalen Sulfomolybdaten, so sieht man, dafs im Spectrum der Oxysulfomolybdate die Absorptionsgrenze am weitesten gegen das brechbarere Ende des Spectrums liegt, während sie sich bei Lösungen der normalen Sulfomolybdate am meisten dem Roth nähert. Dieser Beobachtung entsprechen auch die Farben der Lösungen der

Oxysulfomolybdate : gelb,
basischen Sulfomolybdate : röthlichgelb,
normalen Sulfomolybdate : roth.

Im Widerspruch mit diesen Beobachtungen steht eine Mittheilung von C. D. Braun*); dieser beschreibt, dafs bei einer gewissen Concentration der Lösungen von Ammoniumsulfomolybdat, $(NH_4)_2MoS_4$, im Absorptionsspectrum desselben ein Streifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien b und F zu sehen sei; er empfiehlt sogar dieses spectralanalytische Verhalten der Lösungen von sulfomolybdänsauren Salzen zum Nachweis selbst kleiner Mengen von Molybdän in Mineralien.

Ich stellte mir Lösungen der *analysirten* basischen und normalen Sulfomolybdate, sowie Oxysulfomolybdate der verschiedensten Concentration dar, ohne jedoch in den Absorptionsspectren irgend einer dieser Flüssigkeiten einen Absorptionsstreifen beobachten zu können.

Bei der Untersuchung wurde ein *Universalspectralapparat***) mit *symmetrisch zur optischen Axe sich öffnenden Spalten****), wodurch ein sehr reines Spectrum erzielt wurde, verwendet. Ich beobachtete die Absorptionsspectren sowohl mit einem 60° Prisma — Zerstreuungswinkel = $4°18'(A-H_2)$ — als auch mit einer Combination von drei Prismen, deren gesammte Streuung $8°2'(A-H_2)$ betrug. Allerdings konnte es bei einer gewissen Concentration der Lösungen und Stellung des Absorptionsgefäfses so eingerichtet werden, dafs sich das Spectrum von F gegen Blau hin aufhellte; bei genauerer Betrachtung jedoch zeigte sich, dafs diese Aufhellung ihren Grund in einer Reflexion des rothen Lichts auf die den blauen Farben des Spectrums zukommende Stelle hatte, was besonders schön beobachtet werden konnte, wenn der rothe Theil des Spectrums vermittelst des Vierordt'schen Ocularschiebers abgeblendet wurde.

*) Zeitschrift f. anal. Chemie **6**, 89.

) C. H. Wolff, Correspondenzblatt des Vereins analyt. Chemiker, **1880, 56.

***) H. Krüss, Zeitschrift f. anal. Chemie **21**, 182.

Vielleicht wurde C. D. Braun durch diese Erscheinung zu jener Mittheilung veranlafst, vielleicht waren auch seine Lösungen mit einer Substanz verunreinigt, welche zwischen b und F einen Absorptionsstreifen giebt.

III. Molybdäntetrasulfid.

Berzelius*) beschreibt in seiner Abhandlung „über die Molybdänschwefelsalze“ ein „*Ueberschwefelmolybdän*“ — *Molybdänofversvafla* —, welches er auf folgende Weise erhielt.

In die Lösung eines sauren molybdänsauren Kaliums leitete er Schwefelwasserstoff und kochte diese Lösung, bis sich unter Stofsen der Flüssigkeit neben einem schwarzen Niederschlag kleine rothe Krystallschuppen ausschieden. Nach dem Filtriren und Auswaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure einen flockigen, durchscheinend dunkelrothen Niederschlag gab, wurde der Rückstand auf dem Filter mit heifsem Wasser ausgezogen und das Filtrat nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Der hierdurch entstehende Niederschlag wurde bei 60° getrocknet und ergab bei der Analyse folgenden Procentgehalt an Schwefel und Molybdän:

	Berechnet für MoS_4	Gefunden
Mo	42,86	38,13
S	57,14	55,93
	100,00	94,06.

Nach der Analyse von Berzelius verhalten sich also Mo : S = 1 : 4,4, so dafs die gefundenen Procente vielmehr zu der Annahme der Formel Mo_2S_9 als der Formel MoS_4 berechtigten. Berzelius nahm jedoch letztere als die richtige

*) a. a. O.

an, da er bei der einzigen Analyse, welche er ausführte, einen Verlust an Molybdän erlitten zu haben vermuthete, denn er sagt : „Ich kenne kein Reagens, welches das Molybdän aus seinen Auflösungen vollkommen fällt".

Als Ausgangsmaterial diente Berzelius ein saures molybdänsaures Kalium, welches nach der Ansicht von Gmelin*) die Zusammensetzung $K_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ besafs. Dieses ist jedoch nicht möglich, da Berzelius die *wässerige* Lösung eines Kaliummolybdats anwandte, während das Salz $K_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ in Wasser unlöslich ist. Nach den Ergebnissen der von mir mit verschiedenen Kaliumsalzen der Molybdänsäure angestellten Versuche kann Berzelius sich nur einer Schmelze von 2 Mol. Molybdänsäure und 1 Mol. Kaliumcarbonat bedient haben.

Wenn man das Verfahren, welches Berzelius zur Darstellung seines „Ueberschwefelmolybdäns" angiebt, genau befolgt, so erhält man im Durchschnitt ungefähr $^1/_2$ pC. Ausbeute. Es mufste deshalb, um ein genaueres Studium dieses Sulfids zu ermöglichen, zuerst seine Darstellungsweise verbessert werden, so dafs mehr Molybdän in das zu untersuchende Schwefelmolybdän verwandelt wird. Wenn man, wie im Folgenden beschrieben werden soll, verfährt, so erhält man 15 pC. Ausbeute, unter besonders günstigen Umständen sogar 20 bis 25 pC.

30 g Molybdänsäure werden mit 14,396 g reinem trockenem Kaliumcarbonat geschmolzen, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und die Schmelze eine gleichmäfsig gelbe Farbe erhalten hat. Nach dem Erkalten wird der Kuchen von $K_2Mo_2O_7$ fein zerrieben und mit 120 cbcm Wasser gekocht, bis sich möglichst viel gelöst hat, hierauf schnell filtrirt und das Filtrat mit circa 350 cbcm Wasser verdünnt,

*) Gmelin-Kraut's Handbuch d. Chemie, anorg. Th. 177.

worauf dasselbe auch nach dem Erkalten klar bleibt. In diese Lösung wird bei 10 bis 15° Schwefelwasserstoff bis zur Uebersättigung eingeleitet und dieselbe in einem Kolben auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis rothe prismatische Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Hierauf wird die Flüssigkeit während langsamen Erkaltens der Krystallisation überlassen, wobei sich neben grofsen Mengen blutrother Krystalle nicht unbeträchtliche Mengen von Molybdändi-, Molybdäntrisulfid und von gallertartig sich zusammenballenden Sulfomolybdaten abscheiden. Die ganze Masse wird hierauf in ein grofses hohes cylindrisches Gefäfs gebracht und mit 8 bis 9 l eiskalten Wassers versetzt, einigemal mit demselben geschüttelt und hierauf mit dieser Flüssigkeitsmenge circa 12 Stunden bei 0° stehen gelassen. Während dieser Zeit lösen sich die gallertartigen Massen von Sulfomolybdaten in dem eiskalten Wasser gänzlich auf, während sich zugleich die rothen Krystalle, welche in *kaltem* Wasser fast unlöslich sind, zusammen mit Sulfiden des Molybdäns am Boden des Gefäfses allmählich vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf mit dem Heber abgezogen, das Ungelöste abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Salzsäure kein Molybdäntrisulfid, sondern einen durchscheinend rothen voluminösen Niederschlag fallen läfst. Die auf dem Filter befindlichen Krystalle werden durch fortgesetzte Behandlung mit Wasser von 30 bis 40°, in welchem sie verhältnifsmäfsig leicht löslich sind, vom Molybdändi- und Molybdäntrisulfid getrennt; aus der entstandenen Lösung wird nach dem Erkalten durch Salzsäure das zu untersuchende Schwefelmolybdän als ein voluminöser rothbrauner Niederschlag gefällt. Bei der Herstellung der Lösung jener rothen Krystalle ist besonders zu beachten, dafs dieselben, längere Zeit mit Wasser von 30 bis 40° behandelt, sich zu zersetzen beginnen, dafs man also mit dem Lösen derselben eventuell

dann schon aufhören mufs, wenn eine Probe der vom Filter ablaufenden Flüssigkeit nicht mehr roth, sondern etwas dunkler braunroth gefällt wird.

Das auf obige Weise erhaltene Schwefelmolybdän, mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, wurde bei der von Berzelius eingehaltenen Temperatur von 60° kurze Zeit getrocknet, wobei die Masse sich zu kleinen schwarzen spröden Klümpchen zusammenzog. Zerrieben und nochmals mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dienten sie zu einer Analyse, welche folgende Resultate lieferte.

In hundert Theilen :

Mo	36,54
S	50,32
	86,86.

In der Substanz, welche noch stark wasserhaltig war, verhielt sich also Mo : S = 1 : 4,13. Trocknet man länger unter Luftzutritt bei 60°, so oxydirt sich das Molybdän zum Theil und das Verhältnifs von Molybdän zu Schwefel wird ein gröfseres.

Ein anderer Theil des rothbraunen Schwefelmolybdäns wurde bei 100° im Schwefelwasserstoffstrom getrocknet, wobei 3 Decigramm der Substanz erst nach achtstündiger Behandlung Gewichtsconstanz zeigten. Nach nochmaliger Behandlung der Substanz mit Schwefelkohlenstoff ergab die Analyse derselben einen Wassergehalt von circa 6 pC., während Molybdän zu Schwefel in der Substanz in einem Verhältnifs 1 : 4,02 standen.

In hundert Theilen :

Mo	40,29
S	54,02
	94,31.

Dieses Schwefelmolybdän besafs also die von Berzelius vermuthete Zusammensetzung MoS_4 und konnte nach längerem Trocknen bei 140° im Schwefelwasserstoffstrom und wieder-

holter Behandlung mit Schwefelkohlenstoff frei von Wasser, beziehungsweise beigemengtem Schwefel erhalten werden.

Die Analysen von drei gesondert dargestellten und bei 140° getrockneten Proben von Molybdäntetrasulfid ergaben folgende Resultate.

In hundert Theilen :

	Berechnet für MoS_4	Gefunden I.	II.	III.	Mittel
Mo	57,14	57,33	57,36	57,27	57,32
S	42,86	42,65	42,76	42,81	42,74
	100,00	99,89	100,12	100,08	100,06.

Eine fernere Darstellungsmethode des Molybdäntetrasulfids besteht darin, dafs man Molybdäntrisulfid mit zur vollständigen Lösung desselben ungenügenden Mengen von Kaliumdisulfid in der Wärme einige Zeit digerirt, dann filtrirt, mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat durchscheinend roth gefällt wird, und hierauf den Rückstand auf dem Filter mit Wasser von 30 bis 40° auszieht und aus dem Filtrat jenen rothbraunen Niederschlag fällt, aus welchem Molybdäntetrasulfid gewonnen werden kann. Da die Ausbeute nach diesem Verfahren äufserst gering ist, so wurde dasselbe nicht weiter berücksichtigt.

Das *Molybdäntetrasulfid* bildet ein dunkelzimmtbraunes Pulver, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und hierdurch etwas heller wird: bei langer Berührung mit der Luft, besonders im feuchten Zustand, oxydirt es sich theilweise. Bei der Oxydation durch Chlor oder Brom in alkalischer Lösung wird das MoS_4 nicht in ein Molybdänperoxyd verwandelt, sondern es bildet sich (neben schwefelsaurem) molybdänsaures Salz. Das Tetrasulfid wird durch siedende concentrirte Schwefelsäure zu einer röthlichgelben Flüssigkeit gelöst, welche unter Schwefelausscheidung und Entwicklung von Schwefeldioxyd sich allmählich hellgelb färbt.

Schwefelalkalien lösen das Molybdäntetrasulfid in der Kälte schwer, leicht aber beim Kochen mit jener schönen rothen Farbe, welche auch den Lösungen des Molybdäntrisulfids in Schwefelalkalien eigen ist. Wie letztere Lösungen die Sulfomolybdate $(NH_4)_2MoS_4$, K_2MoS_4 u. s. w. enthalten, werden erstere aus $(NH_4)_2MoS_5$, K_2MoS_5 bestehen, Verbindungen, denen der Name *Persulfomolybdate* zukäme. Aus ihnen wird durch Salzsäure wiederum das ursprüngliche Molybdänsulfid gefällt.

Durch die in diesem Abschnitt mitgetheilten Belege für die Existenzfähigkeit eines *Molybdäntetrasulfids* sind wir also gezwungen, die höchste Werthigkeit des Molybdäns, im Besonderen dem Schwefel gegenüber, gleich *acht* anzunehmen.

Nach dem übereinstimmenden Verhalten der Elemente der Chromgruppe ist zu vermuthen, dafs auch die höchste Werthigkeit des Chroms, Wolframs und Urans durch die Zahl acht ausgedrückt wird. Von *Schwefelverbindungen* ist bis jetzt weder ein WS_4, noch ein UrS_4 oder CrS_4 dargestellt worden. Allerdings soll das Chrom nach Phipson*) ein höheres Sulfid bilden, welches dieser beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von Kaliumdichromat als einen braunen Niederschlag erhielt und dem nach seiner Mittheilung die Formel Cr_2S_7 zukommen soll. Da die Entstehung dieser Substanz jedoch vollkommen analog der oben mitgetheilten Bildungsweise der Oxysulfomolybdate, im Besonderen der Disulfomolybdate, ist, so liegt die Vermuthung nicht fern, dafs dieselbe eventuell ein Oxysulfochromat und nicht ein Chromsulfid ist. Da die Mittheilung Phipson's über diese Substanz nur eine kurze ist, so wäre eine ausführlichere Bearbeitung dieses Gegenstands sehr erwünscht, zumal die Reactionsfähigkeit auch von Sulfhydraten

*) Chem. News **4**, 125.

unter Anwendung der im Obigen zur Darstellung der verschiedenen Oxysulfomolybdate angegebenen Methoden den Chromaten gegenüber eine sehr grofse ist.

Von den höheren *Sauerstoffverbindungen* der Elemente der siebenten Gruppe des natürlichen Systems ist ein *Urantetroxyd* — UrO_4 — von Fairley *) dargestellt und untersucht worden; dasselbe bildet ebenfalls einen Beleg für die Annahme der höchsten Werthigkeit des Urans gleich acht. Es steht deshalb zu vermuthen, dafs auch dem hypothetischen *Perchromsäureanhydrid* nicht die Formel Cr_2O_7, sondern CrO_4 zukommt, wofür auch die kürzlich von H. Moissan **) „über die Perchromsäure" veröffentlichten Versuche sprechen.

*) Journ. of the chem. Soc. of London **31**, 127.

) Compt. rend. **97, 96.